Über

EUGENOLDERIVATE.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doctorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Hermann Gussmann

aus Waiblingen.

LEIPZIG.

Druck von Richard Hahn.

1893.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0116

Über

EUGENOLDERIVATE.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doctorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

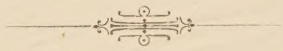
der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Hermann Gussmann

aus Waiblingen.



LEIPZIG.

Druck von Richard Hahn.

1893.

Nachstehend beschriebene Untersuchungen wurden im Laboratorium für organisch-synthetische Chemie der Königl. technischen Hochschule in Stuttgart auf Anregung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. C. Hell ausgeführt.

Es sei mir gestattet, diesem meinem hochverehrten Lehrer für die mir bei meinen Arbeiten mit Rath und That gewährte Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Versuche, mit Brom auf Eugenol einzuwirken, wurden schon von verschiedenen Chemikern mit wechselndem Erfolge unternommen. Cahours[1]) bekam dabei, sowohl mit Brom, als auch mit Chlor, immer nur zähe, schmierige Massen, die nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnten und desshalb nicht genau definirbar waren.

Kein günstigeres Resultat hatte Wassermann[2]) bei der Bromirung des Eugenol; dagegen erhielt er bei der Bromirung des Aethyleugenol einen krystallinischen Körper, der sich als Monobromäthyleugenoldibromid erwies. Durch Reduktion mit Zinkstaub entfernte er die zwei Bromatome in der Seitenkette und erhielt so ein Monobromid, das mit Natriumamalgam auch das letzte Brom vollends hergab. Ähnlich wie aus dem Äthyläther, erhielt Wassermann auch aus dem Methyläther ein krystallinisches Monobrommethyleugenoldibromid, das er ebenfalls zu Monobromid reduzirte.

Hell und Chasanowitz[3]) gelang es zuerst, aus Eugenol direkt fassbare Bromide herzustellen, indem

[1]) Ann. 108, 320, 324.
[2]) Ann. 179, 383.
[3]) B. XVIII, 823.

sie 3 mol. Brom auf 1 mol. Eugenol nach der von Ladenburg bei der Bromirung des Anethol[1]) angewandten Methode, nämlich durch langsames Eintröpfeln von Brom in das mit Äther verdünnte, abgekühlte Eugenol, einwirken liessen. Der so erhaltene, gut krystallisirende Körper war Dibromeugenoldibromid, aus dem durch Reduktion mit Zinkstaub ein Dibromid gewonnen wurde, das mit Brom wieder in das ursprüngliche Bromid überging.

Hell und v. Boyen[2]) untersuchten diese Produkte genauer und stellten ihre Eigenschaften fest.

v. Boyen stellte ferner durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Kaliumsalz in alkoholischer Lösung den Methyläther des Dibromeugenol her. Durch Oxydation des Äther mit Chromsäuremischung, besser noch mit $KMnO_4$ in essigsaurer Lösung erhielt er die Dibromdimethylprotocatechusäure, deren weitere Untersuchung von Anwandter aufgenommen wurde.

Derselbe stellte aus dem Dibromeugenolmethyläther durch Addiren von 2 Bromatomen in die Seitenkette das Dibromdibromid her; er erhielt eine zähe, dunkelrothe Masse, woraus er nur schwierig den gesuchten Körper isoliren konnte. Es waren aus Alkohol weisse, seidenglänzende Blätter, aus Petroläther Warzen vom Schmelzpunkt 65°. Durch die Addition des Brom in die Seitenkette wollte Anwandter bei der nachfolgenden Oxydation etwaigen molekularen Verschiebungen in der Seitenkette vorbeugen, von der Annahme ausgehend, bei der Oxydation des Dibromdibromid's ähnliche Produkte zu erhalten, wie dies bei der Oxydation des analogen Substitutionsproduktes des Anethols der Fall ist.

---

[1]) Ann. Suppl.-B. 8, 94.
[2]) B XXI, 1393—1397.

Mit Eisessig und Chromsäure erhielt er das Bromid unverändert, aber befreit von allen Verunreinigungen zurück. Mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung erhielt er die Dibromdimethylprotocatechusäure, und konnte nebenher die Bildung reichlicher Mengen von Essigsäure konstatiren, woraus er auf die schon vielfach erörterte Konstitution der C_3H_5-Gruppe im Eugenol Schlüsse zog.

Anwandter stellte ferner Acetylverbindungen des bromirten Dibromäther her und versuchte schliesslich, sämmtlichen Kernwasserstoff des Eugenol durch Brom zu ersetzen, erhielt hierbei aber stets ein Gemenge von Tri- und Dibromid; mit Hülfe der leicht krystallisirenden Acetylverbindung war es ihm möglich, das Gemenge zu trennen und ein fast ganz reines Tribromaceteugenoldibromid zu bekommen.

v. Boyen [1]) fand bei der Oxydation des Dibromeugenolmethyläther mit Chromsäuregemisch, dass die gebildete Säure schwer zu reinigen sei, da noch ein anderer Körper zu entstehen scheine, und da inzwischen von Ciamician und Silber [2]) durch Oxydation des Isoeugenolmethyläther mit Chromsäuregemisch neben Veratrumsäure ein entsprechender Aldehyd erhalten wurde, so lag die Wahrscheinlichkeit nahe, dass bei v. Boyen's Versuch ein ähnlicher Aldehyd vorlag.

Da nach den Oxydationsversuchen v. Boyen's und Anwandter's das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein von Brom in der Seitenkette, die Anwesenheit der Methylgruppe an Stelle des Wasserstoffs in der Hydroxylgruppe, ferner die Art des Oxydationsmittels wesentliche Unterschiede in den Resultaten hervorrief, so unternahm ich es, auf An-

[1]) B. XXI, 1393—1397.
[2]) XXIII, 1164.

regung des Herrn Prof. Dr. Hell, nach Rekapitulation der verschiedenen Bromderivate des Eugenol und Methyleugenol, deren Oxydationsprodukte sowohl mit Chromsäure in essigsaurer Lösung, als auch mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung näher in's Auge zu fassen.

Da ferner die Einwirkung von Chlor auf Eugenol bis jetzt kaum weiter verfolgt wurde, nachdem Cahours[1]) die damit erhaltenen zähen Körper keiner weiteren Untersuchung würdigte, dehnte ich meine Versuche auch in dieser Richtung aus.

[1]) Ann. 108, 320, 324.

Experimenteller Theil.

Eugenol.

Als Ausgangsmaterial zu meinen Versuchen diente Nelkenöl, woraus ich nach den Angaben Wassermann's[1]) Eugenol darstellte. Das Nelkenöl wurde mit Kalilauge im Verhältniss von 6 Theilen Öl und 2 Theilen KOH + 20 Theile Wasser behandelt. Der nach kräftigem Schütteln in Alkali gelöste Theil wurde getrennt und für sich längere Zeit mit Wasserdampf behandelt. Hierbei destillirt mit dem Wasser der im Nelkenöl befindliche, gelblich gefärbte Kohlenwasserstoff über, während die alkalische Flüssigkeit eine mit der Zeit immer dunkler werdende Braunfärbung annimmt; man darf schon desswegen die Erhitzung nicht zu lange fortsetzen, aber auch desshalb nicht, weil schliesslich auch Eugenol mit übergeht, das bei der hohen Temperatur aus seiner Verbindung mit Kalium frei wird. Die Lösung erstarrte beim Erkalten zu einem Krystallkuchen, von dem der grössere Theil in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert wurde. Das ausgeschiedene Öl wurde getrennt und, nach dem Trocknen mit entwässertem Chlorcalcium, destillirt. Siedepunkt 252°.

[1]) Ann. 179, 369.

Methyleugenol.

Zur Darstellung des Methyleugenol wurden 500 g des noch übriggebliebenen Eugenolkaliums in Alkohol gelöst und am Rückflusskühler mit 500 g Jodmethyl mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt. Das überschüssige Jodmethyl wurde abdestillirt, der Alkohol ebenfalls, und das rückständige Öl im Scheidetrichter mit verdünnter Kalilauge, schliesslich mit Wasser ausgeschüttelt, um unverändertes Eugenol bezw. Eugenolkalium zu entfernen. Das Öl wurde getrennt und mit entwässertem Chlorcalcium getrocknet. Es war nach dem Destilliren eine farblose, mit der Zeit sich gelbfärbende Flüssigkeit von angenehmem, entfernt an Nelken erinnerndem Geruch vom Siedepunkt 247—248°, in Übereinstimmung mit der Angabe Ciamician's und Silber's[1]), während Matsmoto[2]) ihn bei 244—245° angiebt.

Bromprodukte.

Dibromeugenoldibromid.

Bei der Darstellung von Dibromeugenoldibromid hielt ich mich an die Vorschrift von Hell und Chasanowitz[3]). Eugenol wurde in Portionen von 50 g in ungefähr ebensoviel Äther gelöst und unter Abkühlung langsam je 50 cbcm Brom tropfenweise zugefügt; nachdem sämmtliches Brom eingetragen war, erhitzte ich vorsichtig auf dem Wasserbade, bis der Äther und der entstandene Bromwasserstoff entwichen waren, und liess erkalten. Die so erhaltene feste,

[1]) B. XXIII, 1164.
[2]) B. XI, 123.
[3]) Ann. 179, 369.

rothbraune Masse gewann durch wiederholtes Anreiben mit wenig Alkohol und Absaugen der Mutterlauge ein fast reinweisses Aussehen und wurde schliesslich aus heissem Alkohol mehrere Male umkrystallisirt. Die beim Auswaschen erhaltene Mutterlauge enthielt nach freiwilliger Concentration durch Verdunsten die charakteristischen, grossen, quadratischen Tafeln des Körpers. Der reine Körper zeigte einen Schmelzpunkt von 120°, er löste sich leicht in Äther, Benzol, Eisessig, schwerer in Alkohol.

In Übereinstimmung mit den Angaben v. Boyen's[1]) konnten keine Alkalisalze des Tetrabromids hergestellt werden, da beim Behandeln mit kaustischen Alkalien indifferente Körper entstanden, die v. Boyen für Lactone hält. Auch Metallsalze konnten nicht dargestellt werden.

Brombestimmung: 0,273 g Substanz gaben 0,4225 g AgBr; das entspricht einem Prozentgehalt an Br von:

gefunden:	berechnet für C_6HBr_2	$\begin{matrix} OH \\ -OCH_3 \\ C_3H_5Br_2: \end{matrix}$
66,30		66,39.

Elementaranalyse: 0,2565 g Substanz gaben 0,233 g CO_2 und 0,052 g H_2O; das entspricht einem Prozentgehalt an C und H von:

gefunden:	berechnet:
C 24,77	C 24,89
H 2,25	H 2,07

Dibromeugenol.

Um aus dem Dibromeugenoldibromid das Dibromeugenol zu erhalten, wurden von ersterem 50 g in

[1]) B. XXI, 1393—1397.

ungefähr 200 g Alkohol gelöst und allmählich mit einer überschüssigen Menge Zinkstaub versetzt. Beim jedesmaligen Umschütteln der Flüssigkeit kam der Alkohol in heftige Wallung. Zum Schluss wurde am Rückflusskühler im Wasserbade noch einige Stunden erhitzt, die Flüssigkeit nun vom überschüssigen Zink, bezw. vom gebildeten Bromzink abfiltrirt, der Alkohol abgedampft und das ölige Produkt im Wasserbade mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen, um sämmtliches Zinksalz zu entfernen.

Das hierdurch fast farblos gewordene Öl erstarrte bei gewöhnlicher Temperatur zu einem grauweissen Kuchen, der nach dem Abpressen noch öliger Bestandtheile fast ganz weiss erhalten wurde. In Alkohol war der Körper ungemein leicht löslich und krystallisirt aus einer solchen concentrirten Lösung beim langsamen Verdunsten in grossen prismatischen Krystallen; er löst sich ferner in Äther, Petroläther, Eisessig und schmilzt bei 60°. Das Dibromeugenol ist im Stande, Salze zu bilden, das Natriumsalz bildet weisse, glänzende Schuppen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Brombestimmung: 0,304 g Substanz gaben 0,353 g AgBr; das entspricht einem Prozentgehalt an Br von:

gefunden:	berechnet für C_6HBr_2 < OH, OCH_3, C_3H_5:
49,40	49,68.

Elementaranalyse: 0,2875 g Substanz gaben 0,392 g CO_2 und 0,085 g H_2O; das entspricht einem Prozentgehalt an C und H von:

gefunden:		berechnet:	
C	37,18	C	37,26
H	3,28	H	3,10

Dibromeugenolmethyläther.

Zur Darstellung des Methyläthers des Dibromeugenol wurden 100 g von letzterem in Wasser suspendirt und mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion und vollständigen Lösung versetzt und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler mit 80 g Jodmethyl mehrere Stunden lang erhitzt. Nach dem Abdestilliren von überschüssigem Jodmethyl wurde der am Boden des Gefässes befindliche Äther mit verdünnter Natronlauge und Wasser ausgewaschen und stellte so ein hellgelbes, klares Öl dar. Nach mehrstündigem Stehen erstarrte das Öl zu einem krystallinischen Kuchen, der durch Pressen von öligen Bestandtheilen getrennt werden konnte.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol waren es beinahe weisse, spiessige Krystallblätter mit einem Stich in's Gelbliche.

v. Boyen[1]), der diesen Äther zuerst herstellte, erhielt ihn erst nach einigen Tagen, Anwandter[2]) erst nach monatelangem Stehenlassen in der Winterkälte und nur theilweise fest. Da der Körper schon auf der Hand zerfliesst, ist beim Arbeiten damit Vorsicht anzuwenden. Er ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzin und schmilzt bei 29,5°.

Brombestimmung: 0,258 g Substanz gaben 0,288 g Ag Br; das entspricht einem Prozentgehalt an Br von:

gefunden: 47,48

berechnet für $C_6 H Br_2 \begin{cases} OCH_3 \\ OCH_3 \\ C_3 H_5 \end{cases}$: 47,61.

---

[1]) B. XXI, 1393—1397.

[2]) Inaugural-Dissertation, Erlangen 1887.

Elementaranalyse: 0,315 g Substanz gaben 0,452 g CO_2 und 0,107 g H_2O; das entspricht einem Prozentgehalt an C und H von:

gefunden:	berechnet:
C 39,11	C 39,28
H 3,77	H 3,57

Dibromeugenolmethylätherdibromid.

Aus dem Methyläther des Dibromeugenol stellte ich durch Addition von 1 mol. Brom das Dibromid her. 30 g des Äthers wurden in ungefähr 50 g Äther gelöst und unter Abkühlung tropfenweise 5 cbcm Brom zugefügt. Nachdem sämmtliches Brom ohne Bromwasserstoffabspaltung absorbirt war, liess ich freiwillig verdunsten. Der Rückstand war ein anfangs gelblich gefärbter, nach vollständigem Verdunsten des überschüssigen Brom's weisslicher, krystallinischer Körper, der schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in weissen, silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 65° erhalten wurde. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Petroläther.

Anwandter erhielt dieses Dibromid, allerdings ausgehend von einem öligen, daher jedenfalls noch verunreinigten Methyläther, als zähe, dunkelrothe Masse, die mit dem Glasstabe zerrieben, nach und nach fest wurde; erst nach 10—12maligem Umkrystallisiren konnte er ganz reine Krystalle erhalten.

Brombestimmung: 0,293 g Substanz gaben 0,443 g AgBr; das entspricht einem Prozentgehalt an Br von:

gefunden:	berechnet für C_6HBr_2	OCH_3
64,35		$-OCH_3$
		$C_3H_5Br_2$:
		64,52.

Elementaranalyse: 0,235 g Substanz gaben 0,229 g CO_2 und 0,056 g H_2O; das entspricht einem Prozentgehalt an C und H von:

gefunden:	berechnet:
C 26,57	C 26,64
H 2,60	H 2,42

Es gelingt nicht, wie schon v. Boyen beobachtete, das Eugenol im Kern allein zu bromiren, also direkt ein Dibromeugenol zu erhalten, da immer zugleich zwei Bromatome in die Seitenkette gehen; auch ein im Kern einfach bromirtes Dibromid ist aus Eugenol nicht darstellbar, dagegen gelingt dies bei der Bromirung des Methyleugenol.

Monobromeugenolmethylätherdibromid.

Zur Darstellung dieses Körpers wurden 50 g Methyleugenol in 100 g Äther gelöst und unter Abkühlen mit Eis tropfenweise Brom zugefügt und zwar auf 1 mol. Methyleugenol 2 mol. Brom, also auf 50 g ungefähr 30 cbcm Brom. Beim jedesmaligen Eintropfen machte sich durch Zischen eine lebhafte Einwirkung bemerkbar. Mit der Zeit entwickelten sich Dämpfe von Bromwasserstoff. Nachdem sämmtliches Brom eingetragen war, liess ich die rothbraune, rauchende Flüssigkeit freiwillig verdunsten. Es ist nicht rathsam, das Verdunsten auf dem Wasserbade vorzunehmen, wie beim Dibromeugenoldibromid, da die dabei hinterbleibende zähe, rothbraune Masse ungemein schwer krystallisirt und offenbar durch die Erwärmung theilweise Zersetzungen erleidet. Beim freiwilligen Verdunsten bleibt, wenn die Bromirung nicht zu sehr forcirt und kein zu grosser Überschuss an Brom angewendet wurde, eine gelbe Krystallmasse zurück, die nach dem Auswaschen mit Alkohol bei-

nahe weiss wird. Nach öfterem Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt ich glänzende, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 77°. Dieselben sind leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther.

Brombestimmung: 0,264 g Substanz gaben 0,3558 g Ag Br; das entspricht einem Prozentgehalt an Br von:

gefunden: 57,31 — berechnet für $C_6H_2Br\begin{cases}OCH_3\\OCH_3\\C_3H_5Br_2\end{cases}$: 57,55.

Elementaranalyse: 0,225 g Substanz gaben 0,258 g CO_2 und 0,0658 H_2O; das entspricht einem Prozentgehalt an C und H von:

gefunden:	berechnet:
C 31,27	C 31,65
H 3,25	H 3,11

Monobromeugenolmethyläther.

Aus dem Monobrommethyleugenoldibromid erhält man durch Reduktion mit Zinkstaub ein Monobrommethyleugenol. Zu diesem Zwecke wurden 30 g des Dibromid's in Alkohol gelöst und mit einer überschüssigen Menge Zinkstaub mehrere Stunden am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt. Die vom überschüssigen Zink bezw. vom gebildeten Bromzink abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade erwärmt, bis der Alkohol verdunstet war, und dann mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen, um alles Zinksalz vollends zu entfernen. Nach dem Trocknen mit entwässertem Chlorcalcium stellte der Körper ein gelbliches, aromatisch riechendes Öl dar, das bei 85° C. und 40 mm Druck unzersetzt als farblose Flüssigkeit destillirt werden konnte; zum Krystallisiren konnte sie nicht gebracht werden.

Brombestimmung: 0,297 g Substanz gaben 0,216 g AgBr; das entspricht einem Prozentgehalt an Br von:

gefunden	berechnet für $C_6H_2Br\begin{cases}OCH_3\\OCH_3\\C_3H_5\end{cases}$:
30,94	31,12.

Elementaranalyse: 0,2432 g Substanz gaben 0,455 g CO_2 und 0,114 g H_2O; das entspricht einem Prozentgehalt an C und H von:

gefunden:	berechnet:
C 50,98	C 51,36
H 5,20	H 5,05

Ich versuchte nun, aus Methyleugenol ein im Kern höher bromirtes Dibromid zu erhalten, und verfuhr zu diesem Zweck ebenso, wie bei der Herstellung des Monobrommethyleugenoldibromid's, nur liess ich statt 2 mol. 3 mol. Brom auf 1 mol. Methyleugenol einwirken.

Das Produkt hatte nach freiwilligem Abdunsten des Äthers und des Bromwasserstoffs ein dunkler gefärbteres, aber sonst gleiches Aussehen, wie das bei der Herstellung des Monobromeugenolmethyläther-dibromid gewonnene. Nach Auswaschen und Absaugen des Körpers mit Alkohol wurde dieser aus Alkohol einige Male umkrystallisirt; es waren dem Monobrom-methyleugenoldibromid ganz ähnliche Nadeln vom Schmelzpunkt 76°.

Brombestimmungen.

I. 0,276 g Substanz gaben 0,374 g AgBr = 57,64 % Br.
II. 0,3025 g Substanz gaben 0,407 g AgBr = 57,11 % Br.

Dibromeugenolmethylätherdibromid verlangt 64,52 % Br, es bildet sich somit auch bei überschüssigem Brom nur Monobromeugenolmethylätherdibromid, das 57,55 % Br fordert.

Wie bei der Herstellung des Monobrommethyleugenoldibromids bemerkt wurde, wird das erhaltene Produkt beim Abdampfen des Äthers und des Bromwasserstoffs in der Wasserbadtemperatur schmierig und zäh und krystallisirt erst nach langem Stehen.

Eine solche noch nicht krystallisirte Masse versuchte ich mit der zur Bildung eines Tetrabromids noch erforderlichen Menge Brom weiter zu bromiren. Die Masse wurde in wenig Äther gelöst und das Brom ohne Abkühlung in grösseren Portionen zugefügt, so dass eine erhebliche Erwärmung eintrat. Der Äther und der gebildete Bromwasserstoff wurden im Wasserbad abgedampft und die dunkelbraunrothe Masse einige Wochen sich selbst überlassen.

Nach dieser Zeit zeigten sich darin körnige Ausscheidungen, die durch öfteres Aufstreichen der Masse auf Thonteller mit der Zeit isolirt werden konnten. Aus Alkohol einige Male umkrystallisirt, bildete der Körper harte Krystallkrusten, die in ziemlich viel Äther gelöst, beim freiwilligen Verdunsten desselben in schönen grossen, quadratischen Tafeln auskrystallisirten. Der Schmelzpunkt betrug 120°.

Brombestimmungen.

I. 0,222 g Substanz gaben 0,347 g Ag Br = 66,46 % Br.
II. 0,2395 g Substanz gaben 0,3715 g Ag Br = 66,00 % Br.

Elementaranalyse.

0,195 g Substanz gaben 0,179 g CO_2 und 0,0405 g H_2O = C 25,03 % und H = 2,30 %.

Der Körper ist nach den angeführten Analysen identisch mit Dibromeugenoldibromid, das 24,89 % Kohlenstoff, 2,07 % Wasserstoff und 66,39 % Brom verlangt. Auch der Schmelzpunkt, das Aussehen und die sonstigen Eigenschaften stimmen damit überein,

namentlich sein Verhalten gegen kaustische Alkalien, womit keine Salze, sondern die eigenthümlichen, laktonartigen Körper entstanden.

Ein weiterer Versuch, das Monobrommethyleugenoldibromid höher zu bromiren, wurde folgendermaassen ausgeführt.

Zu reinem Monobrommethyleugenoldibromid wurde die entsprechende Menge Brom zugefügt und in geschlossenem Rohre mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt. Die in eine Schale gegossene, rauchende Flüssigkeit blieb nach dem Erkalten als zähe Masse wochenlang unverändert. Erst nach öfterem Anrühren mit wenig Äther und wieder verdunsten lassen desselben zeigten sich mit der Zeit einzelne krystallinische Ausscheidungen, die getrennt und gereinigt wurden; sie hatten das Aussehen und den Schmelzpunkt von Dibromeugenoldibromid, nämlich 120°; zu einer Brombestimmung und Elementaranalyse reichte der Körper nicht aus.

Aus den angeführten Versuchen glaube ich folgende Schlüsse ziehen zu können:

Beim Zusammenbringen von 3 mol. Brom mit Methyleugenol unter Abkühlung und langsamem Eintröpfeln des Brom treten nur 2 mol. desselben in Reaktion, es bildet sich kein vierfach gebromter Methyläther, sondern das Tribromid, während das 3. mol. Brom an der Reaktion ganz unbetheiligt bleibt. Bringt man dieselbe Menge Brom jedoch ohne Abkühlung in eine concentrirtere ätherische Methyleugenollösung, so dass eine Erwärmung stattfindet, oder behandelt man Monobrommethyleugenoldibromid direkt mit einem weiteren mol. Brom bei ca. 100°, so wirkt der entstehende Bromwasserstoff verseifend auf den Methyläther, es bildet sich die Hydroxylgruppe

unter gleichzeitiger Entstehung von Brommethyl zurück und jetzt erst tritt ein zweites Bromatom in den Kern ein.

Vermuthlich geht die bei der Darstellung von Monobrommethyleugenoldibromid beobachtete theilweise Zersetzung des Körpers beim Eindampfen im Wasserbad theilweise schon in diesem Sinne vor sich.

Eugenol und Methyleugenol zeigen also ein umgekehrtes Verhalten, Brom gegenüber, indem Eugenol neben der Addition von 2 Bromatomen in der Seitenkette immer zugleich 2 Wasserstoff im Kern gegen 2 Brom austauscht, ein Monobromdibromid aber nicht bildet, während umgekehrt Methyleugenol neben den 2 Brom in die Seitenkette nur 1 Brom in den Kern aufnimmt, ohne dass es möglich wäre, auf direktem Wege ein Dibromdibromid des Methyleugenol zu erhalten.

Oxydationsprodukte.

Oxydation des Dibromeugenol und Dibromeugenoldibromid.

v. Boyen[1]) stellte schon Versuche an, Dibromeugenol und Dibromeugenoldibromid mit Chromsäuregemisch, verdünnter Salpetersäure und übermangansaurem Kali zu oxydiren, er bekam undefinirbare, gefärbte, harzige Massen, was bei der Eigenschaft der Körper als Phenole, worin die OH gruppe die Oxydationsfähigkeit verhindert, zu erwarten war. Meine Versuche, die beiden Körper mit Chromsäure und Eisessig, ferner mit übermangansaurem Kali in alkalischer

[1]) B. XXI, 1393—1397.

Lösung zu oxydieren, ergaben kein besseres Resultat, indem braune Körper entstanden, die in kohlensaurem Natron löslich, beim Ansäuern immer wieder als solche ausfielen.

Günstigere Resultate lieferten die Bromverbindungen des Methyleugenol bei der Oxydation.

Oxydation des Dibrommethyleugenoldibromid.

1. Mit Chromsäure in essigsaurer Lösung.

Anwandter führte diesen Versuch so aus, dass er in die Lösung des Bromids in Eisessig allmählich die in Eisessig gelöste Chromsäure eintrug und im Wasserbade erhitzte. Es trat lebhafte Reduktion der Chromsäure ein, ein Entweichen von Brom konnte er jedoch nicht wahrnehmen; trotzdem nahm er an, dass eine theilweise vollständige Zerstörung des Körpers stattfinde, während der grössere Theil unverändert, aber rein von allen Verunreinigungen zurückbleibe. Ich wiederholte den Versuch nicht in offener Schale, sondern in einem geschlossenen Gefäss am Rückflusskühler.

Nachdem ein kleiner Überschuss an Chromsäure in die essigsaure Lösung des Dibromids eingetragen war, erwärmte ich auf dem Wasserbade. Dabei kam die schon in der Kälte grün gewordene Flüssigkeit in lebhafte Wallung, ohne jedoch dabei Brom zu entwickeln. Diese Einwirkung schreibe ich den Verunreinigungen des Eisessigs zu, denn ein mit chromsaurem Natron und Schwefelsäure behandelter und rektifizirter Eisessig blieb unter denselben Verhältnissen beim Erhitzen im Wasserbade indifferent gegen Chromsäure. Die Oxydation wurde nun im Ölbade bei ungefähr 150° C. fortgesetzt, wobei in der Rückfluss-

röhre deutliche Bromdämpfe sichtbar wurden und das Brom am anderen Ende der Röhre leicht nachgewiesen werden konnte. Die theilweise vollständige Zerstörung schien jetzt vor sich zu gehen.

Die in Wasser gegossene Flüssigkeit setzte nach einiger Zeit einen festen, mit harzigen Bestandtheilen untermengten Körper ab, der sich nach dem Umkrystallisiren als unverändertes Dibrommethyleugenoldibromid erwies, da er einen Schmelzpunkt von 65° und einen Bromgehalt von 64,46 % hatte; Dibrommethyleugenoldibromid braucht 64,52 % Brom.

Ein ebenso ausgeführter Versuch mit der doppelten Menge Chromsäure hatte denselben Erfolg, nur war die Bromabspaltung viel deutlicher wahrnehmbar und die Menge des unveränderten Körpers bedeutend kleiner.

2. *Mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung.*

Bei dieser Operation wurde nach den Angaben Anwandter's das Bromid in Wasser und wenig Sodalösung suspendirt und in offener Schale auf freiem Feuer erhitzt, unter langsamem Eintröpfeln einer 5 % Chamäleonlösung.

Die Oxydation geht anfangs gut von Statten, lässt aber mit der Zeit immer mehr nach. Anwandter brauchte zur Oxydation von nur 5 g Bromid mehrere Tage. Die schliesslich entfärbte, vom Braunstein abfiltrirte gelbliche Flüssigkeit schied nach geeigneter Concentration und Ansäuern mit Schwefelsäure eine Säure in weissen Flocken ab. Dieselbe wurde mehrmals in Soda gelöst und mit Schwefelsäure wieder ausgefällt, zuletzt einige Mal aus heissem Wasser umkrystallisirt, getrocknet und analysirt; es war die schon v. Boyen gefundene Dibromdimethylprotocatechusäure, deren nähere Untersuchung Anwandter übernahm.

Oxydation des Dibromeugenolmethyläther.

1. Mit Chromsäure in essigsaurer Lösung.

20 g des Äther wurden in ca. 50 g Eisessig gelöst und der Lösung die in Eisessig gelöste berechnete Menge Chromsäure ($2\,CrO_3 = 3\,O + Cr_2\,O_3$) allmählich zugefügt; schon in der Kälte trat eine lebhafte Reaktion ein, indem die Chromsäure reducirt wurde; durch Erhitzen am Rückflusskühler im Wasserbade wurde die Oxydation beendet und die dunkelgrüne Flüssigkeit in ein Becherglas mit ungefähr 1 Liter Wasser gegossen. Interessant bei der Oxydation war das reichliche Entweichen von Acetaldehyd. Nach einiger Zeit hatte sich ein braungefärbter, fester Körper am Boden des Gefässes abgesetzt, der auf einem Filter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen wurde. Die abfiltrirte grüne Lösung versetzte ich mit Natronlauge bis zur schwachsauren Reaktion und schüttelte mit Äther aus, wobei ich nach dem Abdampfen des Äthers noch eine ganz erhebliche Menge des braunen Körpers erhielt. Dieser wurde mit Natronlauge versetzt, wobei der grössere Theil in Lösung ging, der braune Rückstand nochmals mit Natronlauge behandelt und dann zu reinigen gesucht.

Zu diesem Zweck wurde er mehrmals mit kochendem Wasser extrahirt, bis schliesslich nur ganz geringe harzige Bestandtheile ungelöst zurückblieben. Die kochendheissen Auszüge wurden jedesmal abfiltrirt und erkalten gelassen; dabei schieden sich bräunlich gefärbte Nadeln aus, die gesammelt und einige Male aus Alkohol, dann aus Äther umkrystallisirt wurden, wobei sie jedoch immer noch eine Gelbfärbung beibehielten. Erst nach dreimaligem Kochen der alkoholischen Lösung mit frisch geglühter Thierkohle hatte der Körper ein reinweisses Ansehen.

Es war, aus Äther umkrystallisirt, eine verfilzte Krystallmasse von feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 122°, leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther, schwer in heissem Wasser.

Brombestimmungen.

I. 0,214 g Substanz gab 0,2470 g AgBr.
II. 0,2855 g Substanz gab 0,3325 g AgBr.

Das entspricht einem Prozentgehalt an Br von:

gefunden:		
I. 49,11	berechnet auf die Formel: C_6HBr_2	OCH_3
II. 49,56		OCH_3
		COH:
		49,38.

Elementaranalysen.

I. 0,1970 g Substanz gab 0,2380 g CO_2 und 0,046 g H_2O.
II. 0,2140 g Substanz gab 0,2618 g CO_2 und 0,0485 g H_2O.

Das entspricht einem Prozentgehalt an C und H von:

gefunden:	berechnet:
I. 33,08 C und 2,65 H	C 33,33
II. 33,36 C und 2,51 H	H 2,47.

Der Körper hatte die Eigenschaft der Aldehyde, mit Phenylhydrazin und Natriumbisulfit feste Verbindungen zu geben. Mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung trat eine lebhafte Oxydation ein; der erhaltene Körper war die entsprechende Dibromdimethylprotocatechusäure.

Der weitaus grössere Theil, etwa $^3/_4$ des Oxydationsproduktes, hatte sich in Natronlauge gelöst und war allerdings, wie v. Boyen beobachtete, schwer zu reinigen, nach öfterem Ausfällen aus dem Natriumsalz durch Ansäuern, und schliessliches wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser gelang es, die Säure in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 181° zu erhalten.

Brombestimmung: 0,1895 g Substanz gab 0,209 g Ag Br; das entspricht einem Prozentgehalt an Br von:

gefunden:	berechnet für $C_6 H Br_2$	OCH_3
46,92		OCH_3
		COOH:
		47,05.

Elementaranalyse: 0,235 g Substanz gab 0,272 g CO_2 und 0,056 g H_2O; das entspricht einem Prozentgehalt an C und H von:

gefunden:	berechnet:
C 31,56	C 31,76
H 2,64	H 2,35.

Der Körper war also die von v. Boyen zuerst auf diese Weise hergestellte Dibromdimethylprotocatechusäure; nur übersah dieser die nebenhergehende Bildung des entsprechenden Aldehyds.

2. Mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung.

Diese Oxydation geht glatt von Statten und liefert eine reichliche Menge der Dibromdimethylprotocatechusäure. Der Äther in Wasser suspendirt und mit etwas Sodalösung versetzt, oxydirt sich ungemein leicht beim Zufügen der berechneten Menge Chamäleonlösung. Nach einigen Stunden waren 30 g des Äthers vollständig oxydirt; man darf jedoch keinen Überschuss an $KMnO_4$ nehmen, da sonst die Oxydation bis zur vollständigen Zerstörung der Säure weiterschreitet. Die genügend eingedampfte, filtrirte gelbliche Lösung schied nach dem Erkalten auf Zusatz von Schwefelsäure einen dicken Niederschlag einer Säure aus, die aus heissem Wasser öfters umkrystallisirt, in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 181° erhalten wurde.

Brombestimmung: 0,2225 g Substanz gab 0,245 g AgBr; das entspricht einem Prozentgehalt an Br von:

gefunden:	berechnet für $C_6HBr_2 \begin{cases} OCH_3 \\ OCH_3 \\ COOH: \end{cases}$
46,83	47,05.

Elementaranalyse: 0,1975 g Substanz gab 0,229 g CO_2 und 0,0483 g H_2O; das entspricht einem Prozentgehalt von C und H von:

gefunden:	berechnet:
C 31,62	C 31,76
H 2,46	H 2,35.

Chlorid der Dibromdimethylprotocatechusäure.

10 g der Säure wurden in einem Kölbchen mit einer überschüssig-berechneten Menge Phosphorpentachlorid erst auf dem Wasserbade, dann auf freiem Feuer erhitzt; das Gemenge gerieth dabei unter lebhafter Einwirkung in's Schmelzen und erstarrte nach dem Erkalten wieder. Eine herausgenommene Probe wurde rasch abgepresst und aus Petroläther umkrystallisirt; es waren zarte Nadeln vom Schmelzpunkt 85°. Nach kurzer Zeit schon fand eine Zersetzung des Körpers unter Salzsäureentwickelung statt, so dass ich es bei der Unbeständigkeit des Körpers vorzog, das Ganze sofort in das

Amid der Dibromdimethylprotocatechusäure

zu verwandeln. Hierzu wurde das Chlorid aus dem Gefäss herausgenommen und mit überschüssigem kohlensauren Ammon fein zerrieben und auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt. Das pulverige Gemenge löste

ich in heissem Wasser auf und liess dieses erkalten. Dabei krystallisirte das Amid in glänzend weissen Nadeln aus der alkalischen Flüssigkeit heraus; durch weiteres Abdampfen der Mutterlauge wurde noch mehr gewonnen. Beim schliesslichen Ansäuern der Mutterlauge konnte eine ziemliche Menge der Säure wiedergewonnen werden, die sich offenbar schon aus dem Chlorid wieder zurückgebildet hatte; die Ausbeute war desshalb auch keine grosse. Das Amid wurde aus heissem Wasser mehrmals umkrystallisirt und hatte so den Schmelzpunkt 170°; die Nadeln waren leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther, heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser.

Brombestimmungen.

I. 0,302 g Substanz gab 0,333 g Ag Br.
II. 0,195 g Substanz gab 0,216 g Ag Br.

Das entspricht einem Prozentgehalt an Br von:

gefunden:	berechnet für $C_6 H Br_2 \begin{matrix} OCH_3 \\ OCH_3 \\ CONH_2 \end{matrix}$:
I. 46,92	47,19.
II. 47,12	

Elementaranalysen.

I. 0,240 g Substanz gab 0,280 g CO_2 und 0,0591 g H_2O.
II. 0,212 g Substanz gab 0,2465 g CO_2 und 0,0553 g H_2O.

Das entspricht einem Prozentgehalt an C und H von:

gefunden:	berechnet:
I. 31,79 C und 2,73 H	C 31,85
II. 31,69 C und 2,90 H	H 2,65.

Stickstoffbestimmung.

0,365 g Substanz gab bei 735° B. und + 10° C. 14,4 ccm N; das entspricht einem Prozentgehalt an N von:

gefunden: 4,55 berechnet: 4,13.

Nitril der Dibromdimethylprotocatechusäure.

Den Rest des Amids suchte ich durch wasserentziehende Mittel in das entsprechende Nitril zu verwandeln. Zu diesem Zweck mischte ich das Amid rasch in einer Reibschale mit Phosphorpentoxyd und brachte das Gemisch in ein gut schliessendes Gefäss, das ich auf dem Wasserbad erwärmte. Äusserlich konnte hierbei keine Veränderung wahrgenommen werden. Ich extrahirte einen Theil mit vollkommen wasserfreiem Äther, wobei jedoch ein Körper resultirte, der immer noch den Schmelzpunkt 170° hatte und auf noch unverändertes Amid schliessen liess. Das Gemisch wurde nun im Ölbad bei etwa 150° noch längere Zeit weiter erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Masse mit wasserfreiem Äther extrahirt, welcher beim Verdunsten eine asbestartige, filzige Masse von langen Krystallnadeln hinterliess, die aus Äther gereinigt wurden; der Schmelzpunkt betrug jetzt 189°. Beim Zusammenbringen mit Wasser geht das Nitril wieder in das Amid über.

Brombestimmungen.

I. 0,185 g Substanz gab 0,2162 g Ag Br.
II. 0,2175 g Substanz gab 0,254 g Ag Br.

Das entspricht einem Prozentgehalt an Br von:

gefunden:	berechnet für $C_6HBr_2 \cdot OCH_3 \cdot OCH_3 \cdot CN$:
I. 49,73	49,84.
II. 49,69	

Elementaranalysen.

I. 0,195 g Substanz gab 0,238 g CO_2 und 0,0421 g H_2O.
II. 0,234 g Substanz gab 0,288 g CO_2 und 0,0462 g H_2O.

Das entspricht einem Prozentgehalt an C und H von:

gefunden:	berechnet:
I. 33,28 C und 2,39 H	C 33,64
II. 33,56 C und 2,20 H	H 2,18.

Stickstoffbestimmung.

0,324 g Substanz gab bei 735° B und + 8° C 14,4 ccm N, das entspricht einem Prozentgehalt an Stickstoff von:

gefunden: 4,79 berechnet: 4,36.

Oxydation des Monobromeugenolmethylätherdibromid.

Die Oxydation dieses Körpers verlief ganz analog der des Dibromeugenolmethylätherdibromid's. Mit Chromsäure in essigsaurer Lösung war entweder gar keine Einwirkung zu bemerken, oder trat bei gesteigerter Temperatur und grösserem Chromsäurezusatz theilweise vollständige Zerstörung des Körpers unter reichlicher Bromentwickelung ein.

$KMnO_4$ in alkalischer Lösung wirkte auf den Körper anfangs ein, liess jedoch bald nach, so dass beim Versetzen der abfiltrirten Flüssigkeit nur wenig Säure ausfiel. Nachdem eine zur Analyse hinreichende Menge davon nach mehrtägigem Oxydiren erhalten war, wurde diese durch Umkrystallisiren gereinigt und getrocknet. Es waren weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 183°, die bei ihrer Analyse folgende Zahlen ergaben.

Brombestimmung: 0,124 g Substanz gab 0,0892 g AgBr; das entspricht einem Prozentgehalt an Br von:

gefunden:	berechnet für C_6H_2Br	OCH_3
30,61		OCH_3
		COOH:
		30,65.

Elementaranalyse: 0,201 g Substanz gab 0,304 g CO_2 und 0,0645 g H_2O; das entspricht einem Prozentgehalt an C und H von:

gefunden:	berechnet:
C 41,24	C 41,37
H 3,56	H 3,44.

Oxydation des Monobromeugenolmethyläther.

1. Mit Chromsäure und Eisessig.

Nach den bei der Oxydation des Dibromeugenolmethyläther gemachten Erfahrungen war zu erwarten, dass hierbei neben der Monobromdimethylprotocatechusäure ebenfalls ein Aldehyd entstehen würde.

20 g des Methyläther wurden in ca. 50 g Eisessig gelöst und allmählich die berechnete Menge Chromsäure, gelöst in Eisessig, beigefügt und am Rückflusskühler das Ganze im Wasserbad erwärmt. Unter reichlicher Entwickelung von Acetaldehyd ging die Oxydation vor sich, nach deren Beendigung das grüne Produkt in viel Wasser gegossen wurde. Dabei fielen sofort dichte Flocken zu Boden, die auf einem Filter gesammelt und von noch anhaftender Mutterlauge durch Abspülen mit Wasser gereinigt wurden.

Ein mit Natronlauge bewirkter Auszug enthielt nur geringe Mengen einer Säure gelöst, der grössere Theil war in Alkalien unlöslich. Die zum Theil gebildete Säure wurde nach der üblichen Methode gereinigt und analysirt; sie wurde bei einem Schmelzpunkt von 183°, einem Gehalt von 30,42 % Br, 41,26 % C und 3,70 % H als Monobromdimethylprotocatechusäure erkannt.

Der Aldehyd war in heissem Wasser löslich und schied sich beim Erkalten in reinweissen Nadeln wieder aus, so dass seine Reinigung keine so grossen Schwierigkeiten bot, wie die des Dibromaldehyd's. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser waren es weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 144°, leicht lös-

lich in Alkohol, Äther, Petroläther, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser.

Mit Phenylhydrazin gab der Aldehyd eine anfangs ölige, später festwerdende Verbindung, ebenso mit Natriumbisulfit die für die Aldehyde charakteristische, krystallinische Verbindung. Beim Behandeln mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung wurde der Aldehyd glatt in die entsprechende Monobromdimethylprotocatechusäure weiteroxydirt.

Brombestimmungen.

I. 0,2675 g Substanz gab 0,2029 g Ag Br; das entspricht einem Prozentgehalt an Br von:

gefunden: 32,29 berechnet für $C_6H_2Br\begin{cases}(OCH_3)_2\\COH\end{cases}$: 32,65.

II. 0,244 g Substanz gab 0,1870 g Ag Br; das entspricht einem Prozentgehalt an Br von:

gefunden: 32,58 berechnet: 32,65.

Elementaranalysen.

I. 0,2698 g Substanz gab 0,4352 g CO_2 und 0,0927 g H_2O.

II. 0,185 g Substanz gab 0,2965 g CO_2 und 0,0645 g H_2O.

Das entspricht einem Prozentgehalt an C und H von:

	gefunden:		berechnet:	
I.	C 43,99	H 3,81	C 44,08	
II.	C 43,70	H 3,87	H 3,67.	

Reduktion des Monobromdimethylprotocatechualdehyd.

Die reichliche Ausbeute an diesem Körper machte einen Versuch möglich, aus dem Aldehyd den entsprechenden Alkohol herzustellen. Hierzu wurden 5 g des Aldehyd in Alkohol gelöst und der mit Wasser etwas verdünnten Lösung metallisches Natrium in

kleinen Stücken zugefügt; sobald die Wasserstoffentwickelung nachliess, wurde das gebildete Natriumalkoholat durch Eingiessen von verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die Einwirkung des Natriums dadurch unter Abscheidung von Na_2SO_4 wieder in Gang gebracht. Die mit der Zeit rothbraun gewordene Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther erschöpft. Beim Eindampfen des Äthers blieb ein dunkelbraun gefärbtes Öl zurück, das nach zweitägigem Stehen erstarrte. Durch wiederholtes Behandeln in alkoholischer Lösung mit frisch geglühter Thierkohle, konnte dem Körper der Farbstoff vollständig entzogen werden. In heissem Wasser war derselbe leicht löslich und krystallisirte daraus nach längerem Stehen in büschelig gruppirten langen Nadeln, vom Schmelzpunkt 90°. Dieselben zerfielen nach längerem Liegen über Schwefelsäure in ein weisses Pulver, was auf einen Krystallwassergehalt schliessen lässt, der jedoch wegen Mangel an Substanz nicht festgestellt werden konnte. Der pulverige Körper reichte gerade für je eine Brombestimmung und eine Elementaranalyse aus.

Brombestimmung: 0,2145 g Substanz gab 0,4329 g AgBr; das entspricht einem Prozentgehalt an Br von:

gefunden:	berechnet für $C_6H_2Br\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\\CH_2OH\end{matrix}$:
32,20	32,38.

Elementaranalyse: 0,187 g Substanz gab 0,299 g CO_2 und 0,0762 g H_2O; das entspricht einem Prozentgehalt an C und H von:

gefunden:	berechnet:
C 43,60	C 43,72
H 4,52	H 4,45.

2. Mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung.

15 g des Äthers wurden in Wasser suspendirt, und allmählich nach Zusatz von etwas Sodalösung die berechnete Menge übermangansaures Kali ($2\,KMnO_4 = 3O$) in Wasser gelöst zugefügt unter gleichzeitigem Kochen über freiem Feuer. Der Oxydationsprozess ging sehr rasch von statten, so dass in Kurzem sämmtliches $KMnO_4$ eingetragen und entfärbt war und die noch warme Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltrirt werden konnte. Der Rückstand wurde nochmals mit heissem Wasser ausgekocht und die vereinigten gelblichen Flüssigkeiten soweit eingedampft, dass nach dem Erkalten und Ansäuern mit Schwefelsäure ein dicker, weisser Niederschlag entstand. Die Mutterlauge schied nach dem Eindampfen auf die Hälfte noch eine beträchtliche Menge Säure ab, die jedoch etwas gelblich gefärbt war. Die Säure wurde von der Mutterlauge abgesaugt und öfters aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die so erhaltenen Nadeln schmolzen bei 183° und waren leicht löslich in Alkohol und Äther, kaum löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem Wasser. Brombestimmung und Elementaranalyse gaben folgende Zahlen.

Brombestimmungen.

I. 0,2345 g Substanz gab 0,1685 g AgBr.
II. 0,2110 g Substanz gab 0,1510 g AgBr.

Das entspricht einem Prozentgehalt an Br von:

gefunden:	berechnet für $C_6H_2Br\cdot\overset{(OCH_3)_2}{COOH}$:
I. 30,57	30,65.
II. 30,45	

Elementaranalysen.

I. 0,1985 g Substanz gab 0,300 g CO_2 und 0,0653 g H_2O.
II. 0,2005 g Substanz gab 0,3035 g CO_2 und 0,0643 g H_2O.

Das entspricht einem Prozentgehalt an C und H von:

gefunden:		berechnet:
I. C 41,24	H 3,65	C 41,37
II. C 41,28	H 3,56	H 3,44.

Salze der Monobromdimethylprotocatechusäure.

Als Ausgangsmaterial für Metallsalze diente das Ammoniumsalz der Säure. Die Säure wurde zu diesem Zwecke in Ammoniak gelöst und das überschüssige Ammoniak auf dem Wasserbade verjagt. Die filtrirte Lösung war eine klare, farblose Flüssigkeit von kaum alkalischer Reaktion.

Silbersalz.

Beim Versetzen der concentrirten Ammoniumsalzlösung der Säure mit concentrirter Silbernitratlösung fiel ein weisser, an der Luft sehr bald grau werdender Niederschlag aus, der auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen wurde. Nach dem Trocknen stellte er ein grauweisses, in Wasser schwer lösliches Pulver dar, dessen Silbergehalt festgestellt wurde.

Analyse: 0,1125 g Substanz gab 0,044 g AgCl; das entspricht einem Prozentgehalt an Ag von:

gefunden:	berechnet für $C_6H_2Br\begin{cases}OCH_3\\OCH_3\\COOAg:\end{cases}$
29,41	29,35.

Zur Wiedergewinnung der Säure wurde das Silbersalz mit Salpetersäure zersetzt, und das Filtrat mit Salzsäure gefällt.

Kupfersalz.

Die mit Kupfervitriollösung versetzte Ammoniumsalzlösung der Säure gab eine Schweinfurther grüne Füllung, die auf einem Filter gesammelt und aus-

gewaschen wurde. Nach dem Trocknen im Exsickator stellte das Kupfersalz ein schön grünes Pulver dar, das in Wasser fast gar nicht löslich war und nach längerem Erhitzen auf 110° keine Gewichtsabnahme zeigte. Behufs Bestimmung des Cugehaltes wurde eine gewogene Menge mit Salzsäure versetzt, die beim Abfiltriren auf dem Filter zurückbleibende Säure gut ausgewaschen und das Kupfer mittelst Schwefelwasserstoffs gefällt und durch Glühen im Rose'schen Tiegel in Cu_2S verwandelt und als solches bestimmt.

Analyse: 0,314 g Substanz gab 0,084 g Cu_2S; das entspricht einem Prozentgehalt an Cu von:

gefunden: 10,63 berechnet für $\left(C_6H_2Br\begin{matrix}(OCH)_2\\COO\end{matrix}\right)_2Cu$: 10,80.

Bariumsalz.

Zur Herstellung des Bariumsalzes wurde erst frischgefälltes Bariumkarbonat hergestellt, womit dann die Säure, in Wasser suspendirt, auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Die nach dem Abfiltriren klare, farblose Salzlösung schied während des Eindampfens aus der heissen Lösung glänzend weisse Krystallblätter aus. Eine im Exsickator getrocknete Portion des Salzes nahm bei längerem Erhitzen auf 110° nicht ab, enthielt also kein Krystallwasser. In Wasser ist das Salz einigermaassen löslich: 4,83 g der bei 18° gesättigten Lösung hinterliessen beim Eindampfen 0,179 g Rückstand, was einer Löslichkeit von 3,64 g in 100 Theilen Wasser von 18° entspricht. Das Barium wurde als $BaSO_4$ bestimmt.

Analyse: 0,285 g Substanz gab 0,101 g $BaSO_4$; das entspricht einem Prozentgehalt an Ba von:

gefunden: 20,80 berechnet für $\left(C_6H_2Br\begin{matrix}(OCH_3)_2\\COO\end{matrix}\right)_2Ba$: 20,79.

Zur Wiedergewinnung der Säure wurde das Bariumsalz mit Salzsäure versetzt und das Filtrat mit Schwefelsäure ausgefällt.

Aethyläther der Säure.

5 g der Säure wurden in 50 g absolutem Alkohol gelöst und unter Abkühlen ein Strom von Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Nachdem die Flüssigkeit vollständig mit HCl gesättigt war, wurde der Alkohol und das überschüssige HClgas auf dem Wasserbade abgedampft und der Rückstand mit verdünnter Natronlauge behandelt. Dadurch wurde noch unveränderte Säure aufgelöst, während der in Alkali ungelöste Rückstand gesammelt, mit Wasser abgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Es waren feine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 147°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther; schwer in heissem Wasser.

Brombestimmungen.

I. 0,3003 g Substanz gab 0,195 g Ag Br.
II. 0,2750 g Substanz gab 0,1785 g Ag Br.

Das entspricht einem Prozentgehalt an Br von:

gefunden	berechnet für $C_6H_2Br\begin{cases}OCH_3\\OCH_3\\COOC_2H_5\end{cases}$:
I. 27,63	27,68.
II. 27,65	

Elementaranalysen.

I. 0,198 g Substanz gab 0,3311 g CO_2 und 0,0825 g H_2O.
II. 0,215 g Substanz gab 0,358 g CO_2 und 0,0894 g H_2O.

Das entspricht einem Prozentgehalt an C und H von:

gefunden:		berechnet:
I. C 45,60	H 4,63	C 45,67
II. C 45,42	H 4,62	H 4,49.

Chlorid der Säure.

Dieses Säurechlorid wurde auf ganz analoge Weise hergestellt, wie das der Dibromdimethylprotocatechusäure; schon die Wasserbadtemperatur genügte dabei, um das Gemenge von Säure und PCl_5 in's Schmelzen zu bringen. Nach einmaligem Auswaschen mit Petroläther wurde der nach dem Erkalten krystallinische Körper mehrmals aus Petroläther umkrystallisirt und bildete so feine, brüchige Nadeln vom Schmelzpunkt 130°. Erst nach mehrtägigem Aufbewahren in geschlossenem Gefäss machte sich beim Öffnen desselben durch Salzsäuregasentwickelung eine Zersetzung des Körpers geltend. Das Chlorid war also viel beständiger, als das der Dibromdimethylprotocatechusäure und konnte desshalb auch analysirt werden.

Halogenbestimmungen.

I. 0,452 g Substanz gab in der Carius'schen Röhre mit Silbernitrat erhitzt = 0,5358 g Halogensilber; davon wurden 0,2585 g im Chlorgasstrom geglüht; die dabei entstehende Gewichtsabnahme betrug 0,0721 g, umgerechnet auf die ganze Menge Halogensilber = 0,0348 g; das entspricht 0,3046 g Ag Br und 0,2312 g Ag Cl; in Prozente Br und Cl umgerechnet:

gefunden:	berechnet für $C_6H_2Br\begin{cases}(OCH_3)_2\\COCl\end{cases}$:
Br 28,70	Br 29,33
Cl 12,62	Cl 12,70.

II. 0,578 g Substanz gab 0,680 g Halogensilber; davon 0,465 g im Chlorstrom geglüht, gab eine Gewichtsabnahme von 0,0632 g; auf die ganze Menge Halogensilber umgerechnet = 0,0925; das entspricht 0,3908 g Ag Br und 0,2892 g Ag Cl; in Prozente Br und Cl umgerechnet:

gefunden:	berechnet:
Br 29,04	Br 29,33
Cl 12,31	Cl 12,70.

Elementaranalysen.

I. 0,195 g Substanz gab 0,275 g CO_2 und 0,0584 g H_2O.
II. 0,2465 g Substanz gab 0,3481 g CO_2 und 0,0713 g H_2O.

Das entspricht einem Prozentgehalt an C und H von:

gefunden:		berechnet:
I. C 38,46	H 2,99	C 38,64
II. C 38,51	H 2,89	H 2,86.

Amid der Säure.

Durch Zusammenreiben des Chlorids mit einer überschüssigen Menge kohlensaurem Ammonium wurde das entsprechende Amid hergestellt. Das Gemisch wurde einige Zeit im Wasserbade erhitzt, dann in heissem Wasser aufgelöst. Beim Erkalten der Lösung schieden sich silberglänzende Blättchen aus, die aus heissem Wasser umkrystallisirt, Nadeln vom Schmelzpunkt 177° bildeten, die in Äther, Alkohol und heissem Wasser leicht löslich waren.

Brombestimmungen.

I. 0,221 g Substanz gab 0,1595 g AgBr.
II. 0,188 g Substanz gab 0,1358 g AgBr.

Das entspricht einem Prozentgehalt an Br von:

gefunden:	berechnet für $C_6H_2Br\begin{cases}(OCH_3)_2\\CONH_2\end{cases}$:
I. 30,75	
II. 30,72	30,76.

Elementaranalysen.

I. 0,1417 g Substanz gab 0,2155 g CO_2 und 0,0505 g H_2O.
II. 0,2415 g Substanz gab 0,3673 g CO_2 und 0,0858 g H_2O.

Das entspricht einem Prozentgehalt an C und H von:

gefunden:		berechnet:
I. C 41,47	H 3,95	C 41,53
II. C 41,47	H 3,94	H 3,84.

Stickstoffbestimmung.

0,328 g Substanz gab bei + 9° C und 723° B 16,2 ccm N; das entspricht einem Prozentgehalt an N von:

gefunden: 5,70 berechnet: 5,34.

Nitril der Säure.

Das Amid wurde mit Phosphorpentoxyd gemischt und die Mischung in geschlossenem Gefäss mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt, wobei eine eigenthümliche Rosafärbung eintrat. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch mit wasserfreiem Äther extrahirt und dieser verdunstet. Es krystallisirten dabei feine weisse Nadeln, die aus Äther umkrystallisirt wurden; sie schmolzen bei 112° und waren leicht löslich in Äther, Petroläther, Alkohol; mit Wasser einige Zeit in Berührung, ging das Nitril wieder in das Amid über.

Brombestimmungen.

I. 0,314 g Substanz gab 0,2435 g Ag Br.

II. 0,203 g Substanz gab 0,1574 g Ag Br.

Das entspricht einem Prozentgehalt an Br von:

gefunden:	berechnet für $C_6H_2Br\begin{cases}(OCH_3)_2\\CN:\end{cases}$
I. 32,82	
II. 32,99	33,05.

Elementaranalysen.

I. 0,188 g Substanz gab 0,3065 g CO_2 und 0,0599 g H_2O.

II. 0,247 g Substanz gab 0,4025 g CO_2 und 0,0795 g H_2O.

Das entspricht einem Prozentgehalt an C und H von:

gefunden:		berechnet:
I. C 44,40	H 3,54	C 44,62
II. C 44,44	H 3,57	H 3,30.

Stickstoffbestimmung.

0,376 g Substanz gab bei + 8° C und 742° B 19,4 ccm N; das entspricht einem Prozentgehalt an N von:

gefunden: 6,13 berechnet: 5,78.

Aus den angeführten Oxydationsversuchen ist ersichtlich, dass die sowohl im Kern als auch in der Seitenkette bromirten Eugenolderivate entweder gar nicht, oder nur schwierig oxydirbar sind. Ganz unmöglich wird die Oxydation, wenn der Körper noch die Eigenschaften der Phenole hat, indem er in der Seitenkette eine Hydroxylgruppe besitzt. Ersetzt man den Wasserstoff derselben durch Alkyle und reduzirt die Bromatome in der Seitenkette, so entstehen Körper, die der Oxydation leicht zugänglich sind, und zwar bilden sich hierbei bei Anwendung schwächerer Oxydationsmittel (Chromsäuregemisch, Chromsäure in essigsaurer Lösung) neben Säuren auch Aldehyde, deren Mengenverhältnisse offenbar von der Ausführung der Oxydation und der dabei beobachteten Temperatur abhängig ist, unter gleichzeitiger Bildung von Acetaldehyd. Stärkere Oxydationsmittel ($KMnO_4$) lassen nur Säuren entstehen unter gleichzeitiger Bildung von Essigsäure.

Chlorprodukte.

Die bisher gemachten Erfahrungen bei der Herstellung von chlorhaltigen Eugenolderivaten waren keine befriedigende; trotzdem unternahm ich einige Versuche in dieser Richtung. 30 g Methyleugenol wurden in ein langes Reagensglas gebracht und ein Strom von trockenem Chlorgas durchgeleitet. Die farblose Flüssigkeit färbte sich nach einiger Zeit grünlich, das später in Gelb und schliesslich in Roth überging. Gleichzeitig wurde es nöthig, das Glas im Wasserbade zu erwärmen, da die Flüssigkeit bei zunehmender Rothfärbung immer dickflüssiger wurde und reichliche HCldämpfe entwickelte. Das Einleiten von Cl setzte ich solange fort, bis reines Cl und kein HCl mehr entwich, was erst nach drei Tagen der Fall war.

Der zähe Syrup wurde nun in Äther gelöst, mehrmals mit verdünnter Natronlauge und zuletzt mit Wasser ausgeschüttelt, mit entwässertem Chlorcalcium getrocknet und der Äther abdestillirt. Dabei hinterblieb eine nahezu unbewegliche, dunkelrothe Masse, die bei 240° bis 250° und 12 mm Druck als hellgelbe, zähe Masse unzersetzt destillirt werden konnte.

Chlorbestimmungen des undestillirten Körpers.

I. 0,223 g Substanz gab 0,459 g Ag Cl.
II. 0,216 g Substanz gab 0,4397 g Ag Cl.

Das entspricht einem Prozentgehalt an Cl von:

gefunden:	berechnet auf ein Pentachlorid:
I. 50,91	50,35.
II. 50,35	

Elementaranalyse: 0,224 g Substanz gab 0,306 g CO_2 und 0,0637 g H_2O; das entspricht einem Prozentgehalt an C und H von:

gefunden:	berechnet:
C 37,25	C 37,44
H 3,15	H 3,12.

Chlorbestimmungen des destillirten Körpers.

I. 0,302 g Substanz gab 0,613 g Ag Cl.
II. 0,1885 g Substanz gab 0,3815 g Ag Cl.

Das entspricht einem Prozentgehalt an Cl von:

gefunden:	berechnet:
I. 50,19	50,35.
II. 50,06	

Elementaranalyse: 0,335 g gab 0,458 g CO_2 und 0,0975 g H_2O; das entspricht einem Prozentgehalt an C und H von:

gefunden:	berechnet:
C 36,88	C 37,44
H 3,23	H 3,12.

Der Körper entspricht also einem fünffach gechlorten Methyleugenol, in welchem wahrscheinlich zwei Chloratome in der Seitenkette addirt und drei Cl in dem Kern an Stelle der noch drei übrigen Wasserstoffatome ausgetauscht wurden.

Durch Reduktion mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung erhielt ich aus dem Pentachlorid eine etwas heller gefärbte Flüssigkeit, die ich mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung oxydirte. Die vom Braunstein abfiltrirte gelbliche Lösung schied nach dem Eindampfen und Ansäuren mit Schwefelsäure Flocken einer Säure aus, die gesammelt und aus heissem Wasser umkrystallisirt wurden.

Die Säure zeigte keinen konstanten Schmelzpunkt, derselbe schwankte zwischen 120° und 140°; auch die Analysen gaben keine auf eine Trichlordimethylprotocatechusäure ganz passenden Zahlen.

Chlorbestimmungen.

I. 0,3045 g Substanz gab 0,4042 g AgCl.
II. 0,285 g Substanz gab 0,376 g AgCl.

Das entspricht einem Prozentgehalt an Cl von:

gefunden:	berechnet für C_6Cl_3 < $(OCH_3)_2$ COOH:
I. 32,83	37,30.
II. 32,70	

Elementaranalysen.

I. 0,221 g Substanz gab 0,3205 g CO_2 und 0,085 g H_2O.
II. 0,242 g Substanz gab 0,3527 g CO_2 und 0,108 g H_2O.

Das entspricht einem Prozentgehalt an C und H von:

	gefunden:		berechnet:
I.	C 39,54	H 4,27	C 37,82
II.	C 39,75	H 4,15	H 2,45.

Der Körper schien also kein einheitlicher zu sein; es bestand derselbe vermuthlich aus einem Gemenge

zweier oder mehrerer mehr oder weniger chlorhaltiger Dimethylprotocatechusäuren; eine Trennung der einzelnen war bei der geringen Ausbeute unmöglich.

Ein weiterer Versuch wurde folgendermassen ausgeführt:

30 g Methyleugenol wurden am Rückflusskühler mit der berechneten Menge PCl_5 im Wasserbade erwärmt. Die Flüssigkeit färbte sich mit der Zeit unter lebhafter Einwirkung dunkelgrün und wurde nach dem Erkalten in Wasser gegossen, um das überschüssige PCl_5 zu zersetzen. Das so erhaltene bräunliche, dickflüssige Öl wurde in Äther gelöst, mit verdünnter Natronlauge und Wasser vollständig ausgewaschen, mit entwässertem Chlorcalcium getrocknet und der Äther abdestillirt. Eine Chlorbestimmung davon ergab Zahlen, die annähernd auf ein Dichlorid stimmten.

0,230 g Substanz gab 0,262 g AgCl; das entspricht einem Prozentgehalt an Cl von:

gefunden: 28,17 — berechnet für $C_6H_3\begin{matrix}(OCH_3)_2\\C_3H_5Cl_2\end{matrix}$: 28,51.

Ich versuchte nun den Körper im Vackuum zu destilliren. Dabei ging unter lebhafter Entwickelung von HClgas ein anfangs farbloses, bei höherer Temperatur grünlich gefärbtes Öl über, das in 4 Fraktionen aufgefangen wurde. Dieses Verhalten, beim Destilliren seines Dichlorids HCl abzuspalten und theilweise in ein wasserstoffärmeres Monochlorid überzugehen, hat das Eugenol gemeinsam mit dem Anethol, das nach Mollenkopf[1]) beim Destilliren seines Dichlorids ganz dasselbe Verhalten zeigt. Je geringer der Druck war, um so weniger deutlich war die Zersetzung, bei gewöhnlichem Druck war die Zersetzung am grössten.

[1]) Inaugural-Dissertation Rostock 1892, über „gebromte und gechlorte Anetholderivate“.

Das zuerst bei 140° bis 150° bei 12 mm Druck Übergehende war eine farblose, bewegliche, nach Methyleugenol riechende Flüssigkeit, bei 150° bis 160° ging ein etwas dickeres Öl über, das einen eigenthümlichen, stechenden Geruch hatte; das bei 160° bis 170° übergehende war schon dick und grünlich gefärbt, während von 170° bis 200° ein dickes, zähes, grünes Öl überdestillirte, dessen Farbe nach mehrtägigem Stehen in Gelb überging. Die HClabspaltung nahm bei zunehmender Temperatur ab und war schliesslich bei 180° kaum noch wahrnehmbar. Fast die Hälfte des ganzen Dichlorids blieb als schwarzbraunes Harz in dem Fraktionskolben zurück. Die erste Fraktion zeigte einen Chlorgehalt von 8,1 %, die zweite von 13,2 %, die dritte von 19,2 % und die vierte von 27,8 %. Es scheint also am Schlusse fast unzersetztes Dichlorid überzugehen, da der Chlorgehalt der letzten Fraktion dem des Dichlorids sehr nahe kommt. Ein Monochlorid nach der Formel $C_6H_3 \begin{cases} (OCH_3)_2 \\ C_3H_4Cl \end{cases}$ verlangt 16,70 % Cl. Durch wiederholtes Fraktioniren des zwischen 150° und 170° übergehenden Öles, wobei immer noch HCl entwich, wurde schliesslich ein Destillat gewonnen, dessen Analyse folgende Zahlen gab.

Chlorbestimmungen.

I. 0,2140 g Substanz gab 0,1273 g AgCl.
II. 0,2535 g Substanz gab 0,1495 g AgCl.

Das entspricht einem Prozentgehalt an Cl von:

gefunden:	berechnet für $C_6H_3 \begin{cases} (OCH_3)_2 \\ C_3H_4Cl \end{cases}$:
I. 14,77	16,70.
II. 14,63	

Elementaranalysen.

I. 0,195 g Substanz gab 0,462 g CO_2 und 0,0148 g H_2O.
II. 0,224 g Substanz gab 0,5243 g CO_2 und 0,0166 g H_2O.

Das entspricht einem Prozentgehalt an C und H von:

	gefunden:		berechnet:
I.	C 64,66	H 8,46	C 62,11
II.	C 64,28	H 8,25	H 6,11.

Diesen Körper löste ich in Äther und liess unter Abkühlung tropfenweise die zur Bildung eines Tribromids nöthige Menge Brom einfliessen; nach einiger Zeit erst entwickelten sich Dämpfe von BrH, ein Beweis, dass die Seitenkette noch fähig war, Brom zu addiren. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Äthers war die Masse krystallinisch erstarrt, sie wurde abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen. Aus Äther umkrystallisirt, bildete der Körper büschelige Nadeln vom Schmelzpunkt 66°.

Halogenbestimmungen.

I. 0,231 g Substanz wurden nach Carius mit HNO_3 und $AgNO_3$ behandelt. Das auf einem Filter gesammelte und getrocknete Halogensilber wurde auf ein Glühschälchen gebracht und der Rest mit sammt dem Filter für sich verascht und in AgCl verwandelt; dieses betrug = 0,0085 g. Das auf dem Glühschälchen befindliche Halogensilber, das = 0,3045 g betrug, wurde im Chlorstrom geglüht, wodurch eine Gewichtsabnahme von = 0,0615 g entstand. Hieraus ergiebt sich die Menge Bromsilber = 0,2595 g, die des Chlorsilbers = 0,0450 g. Rechnet man dazu die entsprechend auf AgBr und AgCl vertheilte Menge des AgCl aus dem Filterrückstand, so beträgt die Menge AgBr = 0,2685 g, die des AgCl = 0,0466 g. Diese Zahlen entsprechen einem Prozentgehalt an Br und Cl von:

gefunden:	berechnet für $C_6H_2Br\begin{cases}(OCH_3)_2\\C_3H_4ClBr_2\end{cases}$
Br 49,30	Br 53,15
Cl 5,02	Cl 7,86.

II. 0,2115 g Substanz gab, wie oben behandelt, 0,0065 g in AgCl verwandelten Aschenrückstand und 0,282 g Halogensilber, das im Chlorstrom erhitzt wurde; Gewichtsabnahme hierbei = 0,057 g, die hieraus berechnete Menge AgBr = 0,2488 g, AgCl = 0,0413 g; das entsprechend in AgBr + AgCl umgerechnete und vertheilte AgCl des Filterrückstandes je dazugerechnet, giebt AgBr = 0,2567 g, AgCl = 0,0425 g: das entspricht einem Prozentgehalt an Br und Cl von:

gefunden:	berechnet:
Br 49,20	Br 53,15
Cl 5,31	Cl 7,86.

Elementaranalysen.

I. 0,254 g Substanz gab 0,2867 g CO_2 und 0,0859 g H_2O.

Das entspricht einem Prozentgehalt an C und H von

gefunden:	berechnet:
C 30,80	C 29,23
H 3,75	H 2,65.

II. 0,246 g Substanz gab 0,2828 g CO_2 und 0,0925 g H_2O

Das entspricht einem Prozentgehalt an C und H von:

gefunden:	berechnet:
C 31,36	C 29,23
H 4,17	H 2,65.

Die Analysen ergaben einen Überschuss an Kohlenstoff und Wasserstoff, dagegen ein Defizit an Halogen; wodurch diese Differenzen bedingt waren, konnte wegen Mangel an Material nicht weiter verfolgt werden.

Dibromeugenolmethylätherdichlorid.

Der Dibromeugenolmethyläther wurde ganz analog wie das Methyleugenol mit PCl_5 behandelt. Die Einwirkung war keine so lebhafte, wie bei letzterem.

Das in Wasser gegossene Produkt wurde gereinigt und stellte so eine braungelbe, dickliche Flüssigkeit dar, die unzersetzt destillirt werden konnte. Bei 150° bis 160° und 12 mm Druck ging ein farbloses Öl über, das nach mehrtägigem Stehen erstarrte. Die Krystalle wurden abgepresst und durch Krystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es waren schwach gelblich gefärbte Blättchen, die schon bei 29° schmolzen. Das Aussehen und der Schmelzpunkt deuteten auf unveränderten Dibromeugenolmethyläther, was sich durch Analysen auch bestätigte.

Brombestimmung: 0,2245 g Substanz gab 0,2514 g AgBr; das entspricht einem Prozentgehalt an Br von:

gefunden: 47,66 berechnet: 47,61.

Elementaranalyse: 0,157 g Substanz gab 0,2251 g CO_2 und 0,0549 g H_2O; das entspricht einem Prozentgehalt an C und H von:

gefunden:	berechnet:
C 39,10	C 39,28
H 3,88	H 3,57.

Die zwischen 160° und 210° und 12 mm Druck übergehende, braune zähe Masse zeigte nach längerem Stehen ebenfalls krystallinische Ausscheidungen, die gesammelt, vom öligen Rückstand durch Pressen befreit und aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt wurden. Es waren bernsteingelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 66°, leicht löslich in Alkohol und Äther.

Halogenbestimmungen.

I. 0,1922 g Substanz wurde nach Carius behandelt; das auf einem Filter gesammelte und getrocknete Halogensilber wurde in ein Glühschiffchen gebracht und der Rest mit dem Filter eingeäschert und in AgCl verwandelt; dieses betrug 0,0192 g. Das

im Schiffchen befindliche Halogensilber betrug 0,2885 g, es wurde im Chlorstrom erhitzt; die dabei entstandene Gewichtsabnahme betrug 0,0405 g. Hieraus ergiebt sich die Menge $AgBr = 0{,}1707$ g, die des $AgCl = 0{,}1178$ g, rechnet man hierzu das entsprechend in $AgBr$ und $AgCl$ umgerechnete und vertheilte $AgCl$ des Filterrückstandes, so ist das $AgBr = 0{,}1832$ g, das $AgCl = 0{,}1266$ g; diese Zahlen entsprechen einem Prozentgehalt an Br und Cl von:

gefunden:	berechnet für $C_6HBr_2 \begin{cases} (OCH_3)_2 \\ C_3H_5Cl_2 \end{cases}$:
Br 40,55	
Cl 16,12	
	Br 39,31
	Cl 17,44.

II. 0,3455 g Substanz, gab wie oben behandelt, 0,5638 g Halogensilber, das in gewogenem Filter gesammelt und getrocknet worden war. Hiervon wurden 0,434 g im Chlorstrom geglüht; die erhaltene Gewichtsabnahme betrug 0,0587 g, auf die ganze Menge Halogensilber umgerechnet = 0,0763 g. Hieraus berechnet sich die Menge des $AgBr = 0{,}3223$ g, die des $AgCl = 0{,}2415$ g; das entspricht einem Prozentgehalt an Br und Cl von:

gefunden:	berechnet:
Br 39,68	Br 39,31
Cl 17,29	Cl 17,44.

Elementaranalysen.

I. 0,222 g Substanz gab 0,2634 g CO_2 und 0,0628 g H_2O.
II. 0,1765 g Substanz gab 0,2093 g CO_2 und 0,0505 g H_2O.

Das entspricht einem Prozentgehalt an C und H von:

gefunden:		berechnet:
I. C 32,36	H 3,14	C 32,43
II. C 32,35	H 3,18	H 2,94.

Die Einwirkung des PCl_5 auf Methyleugenol bezw. Dibrommethyleugenol scheint keine vollständige zu sein, da trotz grossen Überschusses an demselben immer grössere Mengen unveränderter Substanz zurückgewonnen wurden. Die Chlorverbindungen des Methyleugenol sind unzersetzt destillirbar, sobald nicht blos in der Seitenkette, sondern auch im Kern sich Cl befindet. Die Anwesenheit von Brom statt Chlor im Kern ermöglicht das Destilliren ebenfalls, wie dies beim Dibrommethyleugenoldichlorid der Fall ist; ist nur die Seitenkette chlorhaltig, so tritt beim Destilliren Zersetzung und HClgasentwickelung ein. Die Chlorverbindungen sind nicht, oder vielleicht, theilweise wenigstens, nur schwierig krystallisirbar; die gleichzeitige Anwesenheit von Brom erleichtert die Krystallisation offenbar.